

– 1 V. Dieser Wert fällt in 15 bis 20 min auf – 550 mV ab, dem Potential der unbelasteten Elektrode. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Reaktion (4): Der SiH-Film auf der Elektrode wird unter Abspaltung von H⁺-Ionen zersetzt und die Elektrode lädt sich negativ auf.

Für die anodische Polung der p-Halbleiterelektrode ist auch im Idealfall kein Sättigungsstrom zu erwarten, da die Defektelektronen als Majoritätsträger den Stromtransport bewältigen. Es tritt jedoch anodische Oxydation ein. Bei potentiostatischen Einschaltkurven verläuft der Stromabfall in doppelt-logarithmischer Auftragung linear (Abb. 7). Die Steigung ist von der Formierspannung abhängig. Die nach genügend langer Formierzeit erreichten Reststromstärken sind für verschiedene Elektrolytkonzentrationen in Abhängigkeit von der Formierspannung in Abb. 8 aufgetragen. Man ersieht daraus, daß diese Oxydbildung kein einfacher Vorgang ist, sondern vielleicht stufenweise erfolgt. Bei genügend

hohen Laugenkonzentrationen dominiert die Auflösung der Oxydschicht über die Oxydation und es können sich keine Oxydfilme ausbilden.

2. n-leitendes Silicium

Sättigungsströme sind für n-leitende Silicium-elektroden nur bei anodischer Polung zu erwarten. Wie eben diskutiert wurde, ist durch die Deckschicht eine Reststromstärke festgelegt, die wesentlich kleiner ist als die zu erwartenden Sättigungsströme. Letztere können also nicht erfaßt werden. Anders liegen die Verhältnisse jedoch bei kathodischer Belastung. Wie aus Abb. 9 zu ersehen ist, steigen die Stromdichten sehr stark an, da die zur Entladung der Wasserstoffionen benötigten Elektronen Majoritätsträger sind.

Herrn Dr. LAUCKNER danke ich für seine zahlreichen Anregungen und wertvollen Diskussionen, Herrn BEYER und Herrn KATZMEIER für die Durchführung von Messungen.

Die Untersuchung energetischer Inhomogenitäten der Oberfläche am System Platin-Kalium

Von HASSO MOESTA

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforschg. 16 a, 288–301 [1961]; eingegangen am 31. Mai 1960)

Es wird eine Methode geschildert, die es gestattet, aus der Kombination eines Desorptionsversuches mit rasch steigender Temperatur (Flash-Versuch) und eines Versuches mit abwechselnder Ad- und Desorption von Kalium auf Platin eine Reihe von Aktivierungsenergien für die Ionen-desorption zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigen, daß an metallischem Platin eine Hemmung für den Elektronenübergang vom Adsorbat zum Adsorbens vorliegt. Diese Ergebnisse werden insbesondere im Zusammenhang mit der Frage der Rolle von Oberflächenzuständen bei der Adsorption diskutiert. Im Anhang wird eine Beobachtung von IVANOV und BALANDIN mit den aus der vorliegenden Arbeit gegebenen Möglichkeiten nachgeprüft und bestätigt.

Die Ionenbildung von Alkalimetallen an einer Metallocberfläche hängt wesentlich von der Differenz zwischen der Elektronenaustrittsarbeit des Metalls und der Ionisierungsarbeit des adsorbierten Atoms ab¹. Bei den viel untersuchten Systemen mit Wolfram einerseits und einem der schwereren Alkalimetalle andererseits ist die Ionenausbeute entsprechend der Differenz dieser beiden Energien von einigen Zehntel Elektronenvolt in der Tat sehr nahe bei eins gelegen². Es hat deshalb zunächst überrascht, daß im System Platin –

Kalium die Ionenausbeute sehr viel kleiner ist, obwohl hier der Unterschied der beiden Energien recht genau 1 eV beträgt^{2, 3}.

In einer früheren Arbeit⁴ war in diesem Zusammenhang der Einfluß elektronegativer Gase auf die Ionenemission eines in einer Kalium-Dampfatmosphäre glühenden Platindrahtes untersucht worden, ferner wurde bei hohen Kaliumdampfdrücken eine Erniedrigung der Ionenausbeute mit steigender Drahttemperatur gefunden. Dies, zusammen mit

¹ Zusammenfassung älterer Arbeiten, siehe bei J. A. BECKER, Advances in Catalyses VII, Academic Press, New York 1955.

² SH. DATZ u. E. H. TAYLOR, J. Chem. Phys. 25, 389 [1956].

³ H. MAYER, Z. Phys. 105, 725 [1937].

⁴ H. MOESTA, Z. Elektrochem. 61, 1235 [1957].



dem Auftreten scharfer Maxima des Ionenstromes bei einem der bekannten Flash-Filament-Methode⁵ nachgebildeten Versuch führte damals zu einer Modellvorstellung, deren wesentlicher Inhalt die Existenz eines nichtemittierenden Oberflächenteiles war. DATZ und TAYLOR² haben aus ihren Messungen der Ionenausbeute am gleichen System vermutet, daß möglicherweise besetzte Oberflächenterme für eine Hemmung des Elektronenüberganges vom Alkaliatom zum Metall verantwortlich sein könnten⁶.

Der Unterschied des Systems Platin – Kalium zu den Systemen mit Wolfram als Adsorbens ließ es interessant erscheinen, den Mechanismus der Bildung ausgeprägter Maxima beim Flash-Filament-Versuch näher zu untersuchen und insbesondere die auftretenden Aktivierungsenergien zu messen. Im Zusammenhang mit der von DATZ und TAYLOR aufgeworfenen Frage der besetzten Oberflächenbänder war auch zu prüfen, ob die Hemmung des Elektronenüberganges durch adsorbierte Fremdstoffe hervorgerufen sein könnte, besonders da über die zweifelsfreie Reindarstellung einer Platinoberfläche – wieder im Gegensatz zu Wolfram – nicht viel bekannt ist⁷.

Die Bestimmung von Aktivierungsenergien aus den Flash-Versuchen macht die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten der Ionendesorption notwendig. Die Bestimmung dieser Geschwindigkeitskonstanten geschah unter abwechselnder und nicht vollständiger Adsorption und Desorption. Hierbei konnten Unstetigkeiten des kinetischen Verhaltens beobachtet werden, die aus der Theorie der Adsorption an energetisch stark inhomogenen Oberflächen von ROGINSKI⁸ verstanden werden können.

Mit den so über die Eigenschaften der Platinoberfläche gewonnenen Kenntnissen ergab sich die Möglichkeit, eine von IVANOV und BALANDIN⁹ gemachte Beobachtung nachzuprüfen und zu erweitern. Diese Autoren hatten – allerdings unter recht zufälligen Versuchsbedingungen – eine Ionenemission an katalytischen Systemen aus Platin und verschiedenen, meist organischen Gasen, beobachtet. Da dort die Verschleppung von Alkaliverbindungen – besonders aus den geheizten Glaswänden der Apparatur – nicht ausgeschlossen erschien, anderer-

seits eine solche Erscheinung für die Vorstellungen vom Ablauf heterogener Katalysen unter Umständen eine gewisse Bedeutung erhalten könnte, wurden die oben mit Kalium beschriebenen Experimente auf Ammoniak ausgedehnt. Durch geeignete Vorsichtsmaßnahmen konnte eine Verfälschung der Ergebnisse durch eingeschlepptes Alkali ziemlich sicher vermieden werden. Es wurde ein Ionenstrom beobachtet, mit dem sich auch ein Flash-Versuch durchführen ließ. Eine Bestimmung der Art der emittierten Ionen konnte wegen der geringen Intensität nicht durchgeführt werden.

I. Beschreibung der Versuche

a) Flash-Versuche

Die bekannten Flash-Filament-Versuche sollen gestatten, den Verlauf der Desorption adsorbiertener Teilchen bei schnell steigender Temperatur des Adsorbens zu beobachten. Dieser „Aufheizperiode“ geht eine Zeitspanne voraus, während der der Draht sich auf Umgebungstemperatur befindet. Während dieser „Kaltzeit“ kann sich die Oberfläche des Drahtes mit dem Adsorbat bedecken. Der Druck des zu adsorbierenden Gases wird so eingestellt, daß praktisch alle während der Aufheizperiode zu desorbierenden Partikel im Laufe der Kaltzeit adsorbiert worden sind. Die Kaltzeiten sind im allgemeinen groß gegen die eigentliche Versuchszeit, die Aufheizperiode¹⁰.

Im Gegensatz zu diesen Versuchen wird aber hier nicht der beim Aufheizen entstehende Druckanstieg mit einem Ionisationsmanometer verfolgt, sondern direkt der von einem Pt-Draht ausgehende, aus vorher adsorbiertem Kalium entstehende Ionenstrom beobachtet. Es wird also nicht eine „desorbierende Menge“ wie beim Flash-Filament-Versuch, sondern eine „Desorptionsgeschwindigkeit“ gemessen, die am bequemsten über einen Oszillographen mit der Temperatur als X-Achse registriert wird. Man erhält dabei Strom-Temperatur-Kurven, die weit mehr Details aufweisen, als bei der Flash-Filament-Methode erhalten werden können⁴.

Darüber hinaus werden grundsätzliche Schwierig-

⁵ Zusammenfassende Darstellung d. Methodik b. H. MOESTA, Fortschritte der Chemischen Forschung, Springer-Verlag, Berlin 1958, Band 3, S. 657.

⁶ Siehe Diskussion, besonders im Zusammenhang mit den Problemen der Chemisorptions-Bindung.

⁷ J. H. PARKER JR., Phys. Rev. **93**, 652, 1198 [1954].

⁸ S. S. ROGINSKI, Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen, Akademie-Verlag, Berlin 1958.

⁹ P. G. IVANOV u. A. A. BALANDIN, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **119**, 727 [1958].

¹⁰ A. W. SMITH u. A. ARANOFF, J. Phys. Chem. **62**, 684 [1958].

keiten vermieden, die der Flash-Filament-Methode anhängen. Diese Schwierigkeiten röhren daher, daß die Glühkathode des Ionisationsmanometers während eines Teiles der Kaltzeit brennen muß (ihr Einschalten erst kurz vor Beginn des Aufheizens würde einen Druckstoß verursachen, der in den Meßeffekt eingeht). Ein solcher Glühdraht produziert aber außer Elektronen auch noch große Mengen thermisch angeregter Moleküle und Atome, die am Flash-Draht unterschiedlich adsorbiert werden können und so unter Umständen das Meßergebnis entscheidend verfälschen¹¹. Bei den hier zu beschreibenden Flash-Versuchen befindet sich während der Kaltzeit kein heißes Teil in der Apparatur.

Die Verbesserungen gegenüber der früher beschriebenen Apparatur⁴ bestehen im Vakuumteil in der teilweisen Benützung einer Molekülstrahlzelle, die besonders zur Untersuchung des Einflusses etwaiger Verunreinigungen und der Mischadsorption mit Wasserstoff verwendet wurde. Der elektrische Teil der Anordnung wurde durch Schaffung einer besseren Temperatureichung erweitert. Die Teile der Flash-Anordnung werden im folgenden beschrieben.

1. Vakuumapparatur und Meßzellen

Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Vakuumpumpe. Die Pumpengruppe P besteht aus einer Hg-Diffusionspumpe und einer nachgeschalteten zweistufigen Oldiffusionspumpe aus Glas. Die Apparatur befindet sich bis auf die Pumpen in einem Heizkasten, der auch als Luftthermostat verwendet werden kann. Die drei ALPERT-Ventile A haben von links

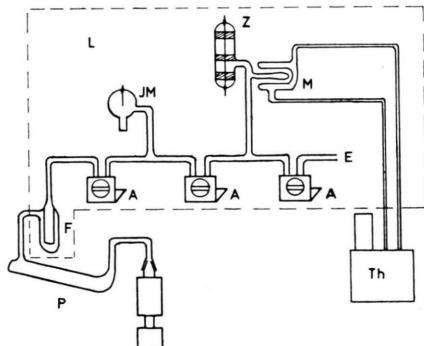


Abb. 1. Schematische Darstellung der Vakuumpumpe. Z Meßzelle, L Luftthermostat, M Mantel zum Temperieren des Kaliumvorrates, A ALPERT-Ventile (Granville-Phillips), E Gaseinlaß, F Kühlgefäß, P Pumpsatz, bestehend aus zweistufiger Öl-Diffusionspumpe mit Hg-Diffusionspumpe als Vorstufe, Th Höppler-Thermostat, JM Ionisations-Manometer.

¹¹ Siehe als Beispiel die Beobachtungen von D. G. BILLIS, Phys. Rev. **107**, 994 [1957].

¹² D. ALPERT, J. Appl. Phys. **24**, 7 [1953].

nach rechts folgende Aufgaben: Das erste Ventil trennt die Anordnung von den Pumpen, um nach der bekannten ALPERT-Technik das System unter $5 \cdot 10^{-8}$ mm Hg evakuieren zu können¹². Das zweite Ventil trennt während der Versuche die Ionisationsmanometer-Meßröhre von der Meßzelle ab und das dritte Ventil dient zum Einlassen von Fremdgasen. An der eigentlichen Meßzelle Z befindet sich ein seitlicher Ansatz, der Kalium enthält. Dieses Kalium ist durch dreimalige Destillation in einer getrennten Apparatur (bei einem Arbeitsdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mm Hg in der letzten Stufe) gereinigt und dann in den Ansatz der Meßzelle eindestilliert worden. Der seitliche Ansatz der Zelle mit dem Kaliumvorrat kann durch einen übergeschobenen Mantel M vermittelst des Thermostaten Th temperiert werden. In der Abb. ist die Zelle nach Abb. 2 a eingezeichnet.

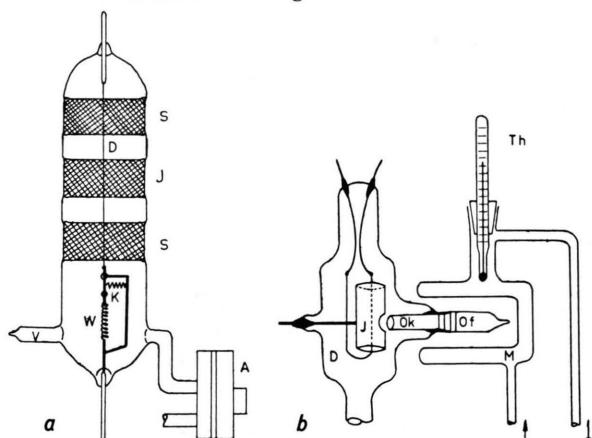


Abb. 2 a. Zelle für Flash-Versuche in gesättigtem Kalium-Dampf. S Schutzzringe, J Ionenkollektor, D Pt-Draht (0,1 mm Durchmesser, 100 mm lang, spektralrein), V Kaliumvorrat, W Wolframspannfeder, K Kupferfolie, gefaltet, zur Überbrückung der Feder W, A ALPERT-Ventil.

Abb. 2 b. Atomstrahlzelle. J Ionenkollektor, D Platindraht, OK Ofenkanal, mit einer hier nicht eingezeichneten, in Kovar-glas eingeschmolzenen Heizwicklung versehen, Ofen, M Mantel zur Erzeugung der Ofentemperatur, angeschlossen an HÖPPLER-Thermostat, Th Thermometer. Material: Zelle Kovarglas, Ofen Pyrex-Glas.

Die Apparatur ermöglichte einen Betrieb der Zelle nach Abb. 2 a mit einem Fremdgasdruk $1 \cdot 10^{-9}$ mm Hg (Zimmertemperatur) und $5 \cdot 10^{-8}$ mm Hg bei 130°C im Luftthermostaten. Beim Betrieb der Molekülstrahlzelle nach Abb. 2 b befand sich der Luftthermostat immer auf Zimmertemperatur und der Betriebsdruck war $< 5 \cdot 10^{-10}$ mm Hg. Die durch Flash-Filament-Messungen ermittelten Zeiten für die Ausbildung einer Monoschicht des Restgases lagen in beiden Fällen bei zwei Stunden¹³.

Die Zelle in Abb. 2 a ist aus Kovarglas und Kovarmetall aufgebaut. Der Ionenfänger J und die beiden Schutzzringe S sind durch Glasringe verbundene Kovar-

¹³ H. D. HAGSTRUM, Phys. Rev. **96**, 325 [1955] hat diese Methodik sehr ausführlich dargestellt.

rohre. In der Mitte der Zelle ist der Platindraht D ausgespannt (Platin, spektralrein, 0,1 mm dick, 100 mm lang). Besondere Vorsicht erforderte die Anfederung des Drahtes, der ja bis auf 1800 °K geheizt werden muß. Die Wolframfeder W besteht aus 0,05 mm dickem Draht, der mit einem Zentimeter Durchmesser zur Feder gewickelt ist, um eine weiche Federung mit großem Weg in Drahtrichtung zu erzielen. Wie man leicht ein sieht, kann mit einer solchen Feder nicht mehr der zur Aufheizung des Pt-Drahtes erforderliche Strom übertragen werden. Daher wurde die Feder mit einer gefalteten Kupferfolie überbrückt und die Zentrierung des Drahtes einer zusätzlichen Öse oberhalb der Kupferfolie überlassen.

In Abb. 2 b ist die bereits erwähnte Atomstrahlzelle schematisch dargestellt. Die Zelle ist ebenfalls aus Kovarglas hergestellt. Der Ionenauffänger J ist ein Zylinder mit einer seitlichen Öffnung für den Atomstrahl. Auf eine Anfederung und Zentrierung des Platindrahtes D wurde verzichtet und statt dessen eine Haarnadelauflaufhängung gewählt, die Drahttemperaturen bis 1800 °K sicher anzuwenden gestattet. Das Kalium befindet sich in dem mit Of bezeichneten Ofen. Dieser Ofen steht mit einem geheizten Kanal Ok in Verbindung. Durch die Heizung des Kanals wurde erreicht, daß die Intensität des Atomstrahles nur durch die Temperatur des Heizmantels M – ganz analog wie bei der vorher beschriebenen Zelle der Dampfdruck – bestimmt wurde. Der Ionenauffänger J konnte mit Hochfrequenz ausgeheizt werden und die metallische Heizwicklung des Ofenkanals war ganz in Glas eingeschmolzen. Durch diese Maßnahmen konnte ein Betriebsdruck erreicht werden, der bei allen Versuchen unter $5 \cdot 10^{-10}$ mm Hg blieb.

2. Die elektrische Anordnung

Die Schaltung der Flash-Versuche ist bereits früher beschrieben worden⁴. In Abb. 3 erkennt man, daß die jeweils benützte Meßzelle in einer WHEATSTONE-Brücke liegt, die aus den Widerständen 100, dem Platindraht und dem Widerstand N gebildet wird. N ist ein Normalwiderstand von 1 Ω in einem Ölbad, die anderen Widerstände der Schaltung sind gewöhnliche Drahtwiderstände. W ist ein Schiebewiderstand von 300 Ω und gestattet, durch Regelung des Heizstromes die Endtemperatur des Platindrahtes vorzugeben. Die Brückendiagonale liegt an den X-Klemmen eines XY-Oszilloskopographen¹⁴, die Kompensationsbatterie Bk gestattet, gemeinsam mit dem eingezeichneten Potentiometer einen Teil der Diagonalspannung zu unterdrücken. Die Batterie für die Saugspannung Bs liegt zwischen Ionenauffänger und Y-Klemmen des Oszilloskopographen, ist kapazitätsarm und abgeschirmt aufgestellt und dient gleichzeitig als niederohmiges Koppelglied. An Stelle der Meßzelle kann durch den Schalter S ein 16-stufiger Ersatzwiderstand in die Brücke gelegt werden. Dieser Widerstand erzeugt 16 Diagonalspannungen, die zu bekannten Widerständen in diesem Arm der Brücke gehören und gestattet so eine Eichung des Oszilloskopographen.

¹⁴ Tektronix Typ 536.

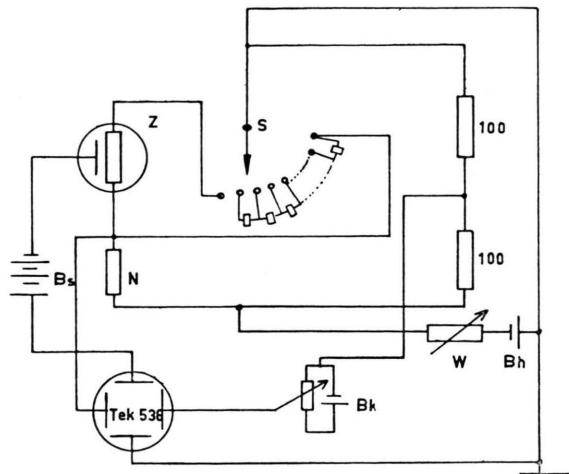


Abb. 3. Die Schaltung für den Flash-Versuch. Die Schaltung stellt eine WHEATSTONE-Brücke dar, die aus den Widerständen 100, 100, N und dem Platindraht der Meßzelle Z gebildet wird. S 16-stufiger Ersatzwiderstand für Z (Eichschalter), Bs Batterie für Saugspannung, Bh Batterie für Heizspannung, W Widerstand zur Vorgabe der Endtemperatur des Drahtes, groß gegen Widerstand der Brücke, Bk Kompensationsbatterie, Tek 536 Oszilloskop.

bildet in Widerständen, aus denen dann die Temperatur des Platindrahtes an jeder Stelle des Bildes errechnet werden kann. Die Verstärkung im Oszilloskopographen war ausreichend, so daß keine weiteren Verstärker erforderlich waren.

3. Durchführung der Flash-Versuche

Nach Herstellung des erforderlichen Vakuums wird zunächst der Draht mit Unterbrechungen langsam geheizt, so daß nach einer Gesamtglühzeit von etwa fünf Stunden, kurzzeitig über 1650 °K, der von Verunreinigungen des Platin stammende Ionenstrom bei allen Temperaturen verschwindet. Dann wird das Kalium in die Zelle eindestilliert, die Apparatur und der Kaliumvorrat temperiert.

Durch Variation des Widerstandes W (Abb. 3) und versuchsweises Einschalten der Heizung wird die gewünschte Endtemperatur des Drahtes eingestellt und der Oszilloskop justiert. Nach diesen Vorbereitungen wird der Draht auf 1800 °K geheizt (ungefähr 2 Minuten), sodann ausgeschaltet.

Diese Temperatur ist nach den Messungen von PARKER⁷ sicher ausreichend, um die Oberfläche des Platin von allen Fremdstoffen, die aus dem Restgas herrühren, zu reinigen. Während des Heizens trifft natürlich aus dem Dampfraum weiter Kali auf die Oberfläche auf, was sich in einem geringen Ionenstrom bemerkbar macht. Dieser Ionenstrom ist bei der hohen Drahttemperatur dem Kalium-Dampfdruck in der Zelle proportional. Nach dem Ausschalten des Heizstromes verschwindet der Ionenstrom. Vom Verschwinden des Ionenstromes am Oszilloskopographen an wird die nun beginnende „Kaltzeit“ gemessen. Während dieser Zeit belädt sich

der Draht mit Kalium. Kurz vor Ablauf der gewünschten Kaltzeit wird der Verschluß der Kamera geöffnet und der Eichschalter S (Abb. 3) durchgedreht. Damit werden 15 Eichmarken geschrieben. Der letzte Kontakt des Schalters S schaltet dann die Heizung des Drahtes ein. Aufgezeichnet wird der Ionenstrom als Ordinate mit der Diagonalspannung der WHEATSTONE-Brücke als Abszisse. Die Abszissenwerte können in Temperaturen umgerechnet werden, die Abszisse ist also Temperaturachse des Bildes. Eine Wiederholung des Versuchs geschieht in der gleichen Reihenfolge.

Abb. 4 zeigt eine typische Aufnahme eines Flash-Versuches. Die Temperaturachse ist hier ziemlich zu-

sammengedrängt, um einen Überblick zu geben. Man erkennt deutlich zwei getrennte Gruppen von Stromstößen (A und B). Zur genaueren Analyse kann die Temperaturachse stark gedehnt werden. Abb. 5 zeigt die erste Gruppe (A) mit gedehnter Temperaturachse unter etwas anderen Versuchsbedingungen. Je nach der Aufheizgeschwindigkeit und der Beladung mit Kalium erhält man einen etwas anderen Kurvenverlauf¹⁵. Die Kurven stellen Überlagerungen einzelner Stromstöße dar, woraus sich — analog optischen Spektralaufnahmen mit geringer Auflösung — Profile wie in Abb. 5 ergeben. So wird — je nach Versuchsbedingungen — das eine oder das andere einem Stromstoß entsprechende Maximum mehr oder weniger stark verdeckt sein.

Insgesamt wurden bei den Aufnahmen vier Maxima reproduzierbar aufgefunden, wozu wahrscheinlich noch ein fünftes tritt, welches gerade in Abb. 5 angedeutet erscheint (s. Pfeil), während das dritte Maximum völlig verdeckt ist. Die Mittelwerte aus zahlreichen Messungen (s. unten) der den Maxima der ersten Gruppe entsprechenden Temperaturen sind: 775 °K, 873 °K, 970 °K, 1070 °K und wahrscheinlich 1160 °K. Für die zweite Gruppe, die sich nach höheren Temperaturen anschließt, ist die Auflösung zu klein, um Temperaturen explizit angeben zu können. Die Temperaturwerte werden später zur Bestimmung von Aktivierungsenergien benutzt.

Die Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Drahttemperatur, die später bei der Auswertung der Aufnahmen gebraucht wird, erfolgt für jede Einstellung des Widerstandes W in Abb. 3 (Vorgabe des Höchstwertes der Temperatur) durch einen gesonderten Flash-Versuch mit Hell-Dunkelsteuerung des Kathodenstrahles. Durch die Steuerung des WEHNELT-Zylinders des Oszilloskopographen mit Impulsen von 25 oder 50 millisec Dauer kann für jede Drahttemperatur die Temperaturanstiegs-

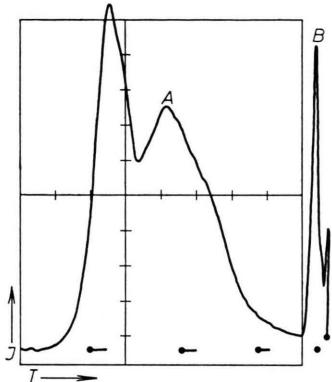


Abb. 4. Übersichtsaufnahme eines Flash-Versuches. Atomstrahlzelle, Ofendruck $6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg Kalium. Kaltzeit: 1 Minute; Temperaturbereich: Zimmertemperatur bis 1600 °K; Temperaturanstieg in der Mitte des Bildes 2000 °/sec; Saugspannung: 600 V; Stromempfindlichkeit: $5 \cdot 10^{-6}$ A/cm; Die Punkte am unteren Bildrand sind Eichmarken.

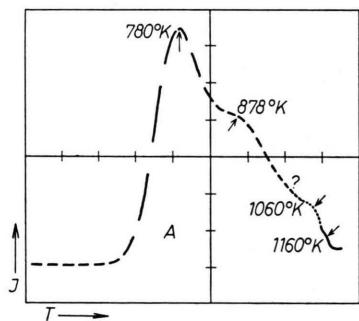


Abb. 5. Die erste Gruppe (A) der Maxima beim Flash-Versuch (abgeschmolzene Zelle). Temperaturanstieg in der Umgebung des ersten Maximums: 400 Grad/sec; Zeitmarke: 50 msec hellgesteuert; K-Dampfdruck: $1,1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg; Kaltzeit: 1 Minute; Saugspannung: 525 Volt; Stromempfindlichkeit: $1 \cdot 10^{-7}$ A/cm. Das 970 °K entsprechende Maximum ist hier nicht erkennbar.

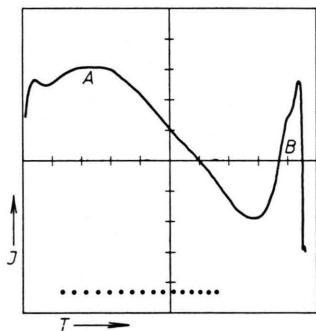


Abb. 6. Flash-Versuch mit Wasserstoff-Zusatz. Atomstrahlzelle. Temperaturbereich: 700° bis 1600 °K; H_2 -Partialdruck: $1,1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg; Kaltzeit: 1 Minute; Saugspannung: 600 Volt; Stromempfindlichkeit: $5 \cdot 10^{-9}$ A/cm. Vergleiche mit Abb. 4.

¹⁵ Wie man aus Gln. (1) bis (3) der Auswertung der Flash-Versuche erkennt, stellt der der Desorptionsgeschwindigkeit proportionale Ionenstrom eine Fläche in einem dreidimensionalen Koordinatensystem dar, das von Temperatur, Zeit und Desorptionsgeschwindigkeit aufgespannt wird. Einzelne Flash-Versuche stellen krummlinige Spuren auf dieser Fläche dar. Je nach Krümmung der Temperatur-

Zeitfunktion erhält man als Projektion des Kurvenverlaufs auf die Desorptionsgeschwindigkeit-Temperatur-Ebene ein anderes Oszilloskopogramm. Grundsätzlich kann man natürlich auch die Versuche mit „Projektion“ auf die Desorptionsgeschwindigkeit-Zeit-Ebene ausführen, wie im Anhang beschrieben wird.

geschwindigkeit direkt aus dem Oszillogramm abgelesen werden.

Um den Einfluß von Fremdgasen auf die Erscheinung der Maxima zu untersuchen, wurde über ein Palladium-Röhrchen gereinigter Wasserstoff bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg eingelassen. Abb. 6 zeigt einen Flash-Versuch unter ähnlichen Bedingungen wie in Abb. 4, jedoch in Gegenwart von Wasserstoff. Man erkennt ohne weiteres, daß sich der Einfluß des Wasserstoffs in einer Verwischung der Maxima äußert.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden an 6 Drähten aus zwei verschiedenen, über ein Jahr auseinanderliegenden Lieferungen vorgenommen. Dabei wurden 5 verschiedene Meßzellen mit jeweils neu destilliertem Kalium, ebenfalls aus verschiedenen Lieferungen stammend, verwendet. Zwei der Zellen wurden nicht an der ALPERT-Apparatur betrieben, sondern waren abgeschmolzen und gegettert. Alle Versuche lieferten im Rahmen des Fehlers der Temperaturbestimmung ($\approx 5\%$) die gleichen Werte der Temperaturen für die Maxima (Beispiel in Tab. 1).

b) Impulsversuche

1. Vorbemerkungen

Wie in einem späteren Abschnitt gezeigt werden wird, benötigt man zur Berechnung von Aktivierungsenergien aus der Erscheinungstemperatur der Maxima im Flash-Versuch den auf die Temperatur „Unendlich“ extrapolierten Wert der Geschwindigkeitskonstanten für die Desorption. Prinzipiell ist ein solcher Wert aus der Messung der Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten. Das setzt jedoch voraus, daß diese Messungen über ein genügend großes Temperaturintervall erfolgen können, um eine sichere Extrapolation zu gestatten. Hier, wie übrigens häufig, ist aber nur ein kleines Temperaturintervall der Messung zugänglich. Im vorliegenden Falle kann dieser Mangel durch einen speziellen Effekt inhomogener Oberflächen weitgehend beseitigt werden.

Denkt man sich zunächst die Oberfläche aus zwei Bereichen mit verschiedener Aktivierungsenergie der Desorption und verschiedener Adsorptionswärme zusammengesetzt, so sieht man ein, daß bei nicht zu hohen Bedeckungsgraden und geeigneten Versuchsbedingungen zwei verschiedene Desorptionsgeschwin-

digkeiten nacheinander beobachtet werden können. Unter der Annahme, daß diese beiden Geschwindigkeiten auf den gleichen Wert bei unendlich hoher Temperatur zusammenlaufen, wird die Extrapolation durch die dann mögliche Verwendung zweier Temperaturabhängigkeiten erheblich sicherer. Die Zulässigkeit dieser Annahme soll bis zur späteren Diskussion vorausgesetzt werden.

Im allgemeinen liegen nicht nur zwei Bereiche mit verschiedener Aktivierungsenergie vor, sondern im Grenzfall existiert eine kontinuierliche Verteilungsfunktion für die Desorptionsenergie über der Oberfläche (unendlich viele Bereiche). Auch in diesem Falle läßt sich zeigen, daß man Zustände der Oberfläche herstellen kann, bei denen mehrere Geschwindigkeiten der Desorption getrennt und nacheinander beobachtet werden können¹⁶. Dies folgt aus der Theorie der Desorption von inhomogenen Oberflächen, die von ROGINSKI (l. c.⁸) in einer deutschsprachigen Monographie erschienen ist, und daher hier nicht ausgeführt werden soll. Hier wird ausschließlich von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß bei abwechselnder Adsorption und Desorption bestimmte Teile der Verteilungsfunktion einer Eigenschaft nicht besetzt oder nicht entleert werden, wenn Ad- und Desorption nicht vollständig verlaufen und eine Korrelation der Adsorptionswärme mit den Aktivierungsenergien der Adsorption und der Desorption vorliegt (unabhängig vom Sinne der Korrelation). Solche Abschnitte der Verteilungsfunktion nehmen dann an Adsorptions- oder Desorptionsvorgängen nicht teil, obwohl höhere *und* niedrigere Bereiche teilnehmen. Solche ausgesparte Bereiche nennt ROGINSKI „Reliktzonen“. Das oben angeführte und auch schon früher⁴ benutzte Modell der zwei Bereiche ist in diesem Lichte ein einfacher Spezialfall einer Reliktzone. Der unbesetzte Teil der Verteilungsfunktion, beispielsweise der Adsorptionswärme, ist in dem einfachen Modell der Abstand der beiden Adsorptionswärmern.

Der Sinn der nun zu beschreibenden „Impulsversuche“ ist, durch Anlegen einer abwechselnd positiven und negativen Rechteckspannung an die Meß-

Spannung	50	85	150	250	350	470	530	600	Volt
Temp. Draht I	—	771	770	778	781	780	781	780	°K
Temp. Draht II	778	—	—	776	778	774	772	770	°K

Tab. 1. Die Reproduzierbarkeit der Lage des ersten Maximums. Zwei Drähte aus verschiedenen Lieferungen. Mittelwert aus 4 Drähten: 775,6 °K. Die Unterschiede dürfen auf den Fehler der Temperaturbestimmung zurückzuführen sein.

¹⁶ S. S. ROGINSKI, l. c.⁸, Kap. 4, S. 140 ff.

zelle Adsorptions- und Desorptionsvorgänge nach einander ablaufen zu lassen.

Während der „Saugphase“ der Rechteckspannung werden am Pt-Draht Ionen gebildet und emittiert. Die Oberflächenkonzentration würde sich im Gleichgewicht (unendlich lange Saugphase) als Bilanz von Zustrom neutraler und Abfluß neutraler und ionisierter Teilchen einstellen.

Während der Sperrphase der Rechteckspannung werden Ionen am Draht erzeugt und emittiert, die jedoch im elektrischen Feld zur Drahtoberfläche zurückkehren. Hierdurch wird während der Sperrphase die Kaliumkonzentration an der Oberfläche erhöht. Es ist allerdings anzunehmen, daß die zurückkehrenden Ionen energetisch anders an der Oberfläche angelagert werden als die aus der Dampfphase auftreffenden neutralen Teilchen. Durch die Wahl der Zeiten für Saug- und Sperrphase kann dann für den jeweiligen Dampfdruck und die jeweilige (jetzt während des Versuches konstante) Drahttemperatur erreicht werden, daß mehrere Zeitkonstanten während eines einzigen Desorptionsvorganges auftreten. Diese sollen gemessen werden in Abhängigkeit von der Drahttemperatur, um schließlich durch Extrapolation auf $1/T = 0$ die eingangs erwähnte Zahl zu liefern. Dieser Wert enthält nach der kinetischen Theorie der aktivierte Prozesse im wesentlichen einen Entropiefaktor.

Schreibt man die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach der Theorie der aktivierten Prozesse voll aus, so sieht man, daß die Extrapolation auf $1/T = 0$ auf die Bestimmung des Produktes von Stoßzahl und Entropiefaktor hinausläuft¹⁷.

$$k = Z e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}$$

k = Geschwindigkeitskonstante,

Z = „Stoßzahl“,

S^* = Entropie des aktiven Zustandes,

H^* = Enthalpie des aktiven Zustandes.

Die Entropie des Zwischenzustandes sollte aber die gleiche bleiben, auch wenn sich der Prozeß an verschiedenen Flächen und mit verschiedenen Wärmeeinflüssen abspielt, denn für diesen Faktor spielen in erster Linie Konfigurationseigenschaften eine Rolle. Mit anderen Worten besteht kein Grund für die Annahme, daß die Entropie des aktiven Zwischenzustandes etwa mit der Kristallfläche der Un-

terlage variieren sollte. Es werden also keine Bedenken gesehen, den aus den Impulsversuchen ermittelten Wert für k an der Stelle $1/T = 0$ auch für den Flash-Versuch gültig anzusehen.

Die hier beschriebenen Versuche sind nicht mit der von KNAUER¹⁸ beschriebenen und letzthin auch von HUGHES¹⁹ benützten Methode zu verwechseln, bei der ein Kalium-Atomstrahl durch eine rotierende Blende zerhakt wird. Bei der Blenden-Methode kann man nämlich infolge der kaum vorhandenen Variationsmöglichkeit nicht erwarten, die hier benützten Zustände einzustellen. Daher kann aus den Versuchen von HUGHES auch nicht geschlossen werden, daß die dort verwendeten Flächen frei von den hier für Platin nachgewiesenen Inhomogenitäten sind.

Die Versuche wurden an den bereits unter I a 1. beschriebenen Meßzellen durchgeführt.

2. Elektrische Anordnung der Impulsversuche

Zur Erzeugung einer in positiver und negativer Halbwelle unabhängig regelbaren Rechteckspannung wurde die in Abb. 7 schematisch dargestellte Schaltung benutzt. Es handelt sich um einen Rechteckgenerator mit einem Hub bis 600 Volt und einer Anstiegszeit von $2 \cdot 10^{-5}$ sec. Die Ansteuerung der gezeichneten Leistungsstufe (EL 30) erfolgt mit einem Multivibrator RC, dessen Zeiten zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-1}$ sec

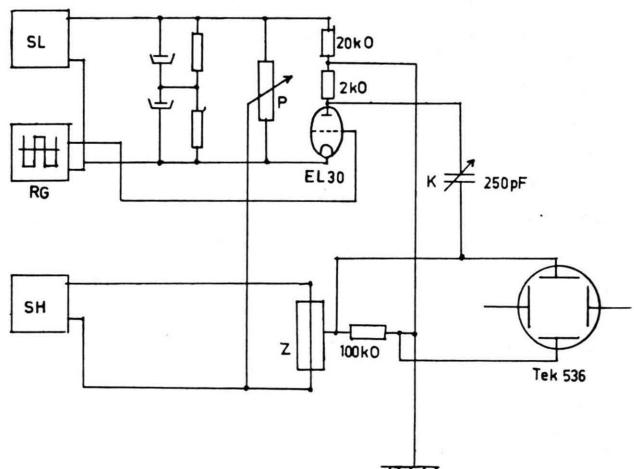


Abb. 7. Schaltung für die Impulsversuche. SL Stromversorgung der Leistungsstufe EL 30; RG Multivibrator zur Rechteckansteuerung; SH Stromversorgung für die Heizung; Z Meßzelle; K Kompensationskondensator; Tek Tektronix Oszillograph Typ 536; P Potentiometer für die Einstellung des relativen Hubes.

¹⁷ H. EYRING, Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, London 1941.

¹⁸ F. KNAUER, Z. Phys. **125**, 278 [1948].

¹⁹ F. L. HUGHES, Phys. Rev. **113**, 1036 [1959].

veränderlich sind. Über das Potentiometer P ist die Stromversorgung des Heizkreises SH angekoppelt und somit das Potential des Platindrahtes festgelegt. Zusammen mit der regelbaren Spannungsversorgung SL kann nun sowohl Hub als auch relative Lage der Rechteckspannung variiert werden. Zur Kompensation des während des Umkippens der Leistungsstufe durch die Meßzelle fließenden Verschiebungstromes dient der gegenphasige Ausgang der Leistungsstufe (2 k Ω) zusammen mit dem Drehkondensator K. Die Aufzeichnung des Ionenstromes erfolgte mit dem früher benützten Oszilloskopographen.

3. Ausführung der Impulsversuche

Nachdem ein bestimmter Kaliumdampfdruck in der Meßzelle eingestellt ist, wird der Rechteckgenerator eingeschaltet und zunächst bei kaltem Platindraht der Verschiebungstrom kompensiert. Dies erfolgt durch Drehen des Drehkondensators K, bis ein glatter Strich am Oszilloskopographen geschrieben wird. Die Zeitableitung wird mit einem Triggerimpuls gesteuert, der über einen kleinen, in der Abbildung nicht eingezeichneten Kondensator an der EL 30 abgenommen wird. Wenn dann der Draht auf die Versuchstemperatur gebracht wird, beginnt während der positiven Halbwelle ein Ionenstrom zu fließen. Nur bei sehr hohem Kalium-Dampfdruck und bei niedriger Drahttemperatur reicht die Bedeckung der Oberfläche aus, um eine solche Erniedrigung der Elektronenaustrittsarbeit des Platin herbeizuführen, daß während der negativen Halbwelle ein Elektronenstrom zu beobachten ist. In diesem Gebiet wurde nicht gemessen.

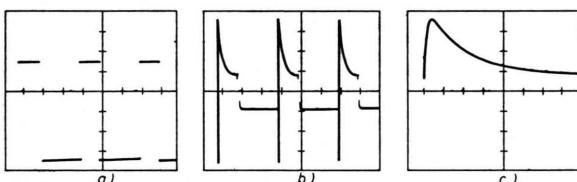


Abb. 8. Überblick über einen Impulsversuch. Drahttemperatur: 885 °K; K-Dampfdruck: $6,3 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

a) Angelegte Spannung. Maßstab: Spannung: 10 V/cm; Zeit: $2 \cdot 10^{-3}$ sec/cm. — b) Ionenstrom-Impulse. Maßstab: Strom: $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm; Zeit: $2 \cdot 10^{-3}$ sec/cm. — c) Einzelner Impuls. Maßstab: Strom: $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm; Zeit: $0,2 \cdot 10^{-3}$ sec/cm.

Abb. 8 zeigt zur Orientierung den Verlauf der Rechteckspannung (a) und den resultierenden Verlauf des Ionenstromes (b). Sperr- und Saugphase, entsprechend Adsorptions- und Desorptionsvorgang sind klar erkennbar. Bei Aufnahme (c) ist der Zeitmaßstab gedehnt, so daß ein Stromimpuls der Desorption ausgemessen werden kann. Man möge behalten, daß alle im weiteren gezeigten Impulsaufnahmen Ausschnitte wie in Abb. 8 (c) sind und nicht etwa Aufnahmen einmaliger Vorgänge.

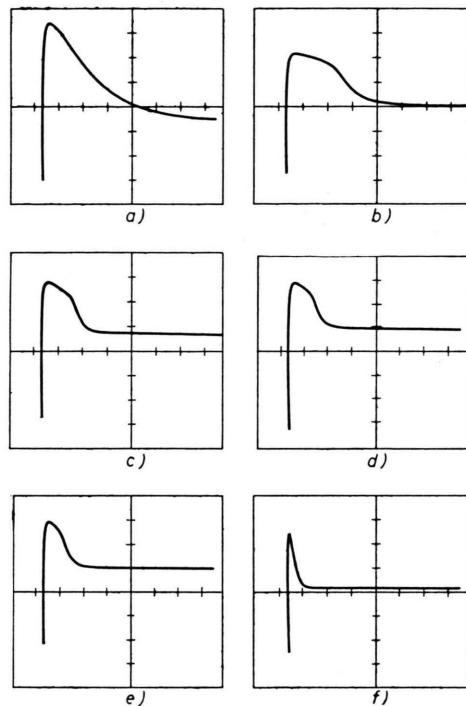


Abb. 9. Die Temperaturabhängigkeit des Ionenstromes beim Impulsversuch. Daten der Aufnahmen: Kalium-Dampfdruck $3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg; Zeitachse: 0,5 msec/cm; Drahttemperaturen und Stromachse:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a) 920 °K, $1 \cdot 10^{-6}$ A/cm; | d) 1110 °K, $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm; |
| b) 960 °K, $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm; | e) 1150 °K, $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm; |
| c) 1075 °K, $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm; | f) 1250 °K, $1 \cdot 10^{-6}$ A/cm. |

In den Aufnahmen b–e ist der Durchgang durch eine Reliktzone am Knick des Kurvenverlaufes zu erkennen. Der Unterschied der Zeitkonstanten für die Desorption vor und nach dem Durchgang durch die Reliktzone ist deutlich.

Abb. 9 zeigt Aufnahmen von Impulsversuchen bei verschiedenen Temperaturen. Hier ist die Sperrzeit so gewählt worden, daß im Gegensatz zu der vorigen Abbildung das Abklingen des Ionenstromes nicht mehr einem Exponentialgesetz folgt, sondern deutlich zwei Geschwindigkeiten erkennen läßt. Nach der Vorbemerkung zu diesem Abschnitt kann man solche Unregelmäßigkeiten in der Desorption erwarten, wenn entweder in einem einfachen Modell Oberflächenbereiche mit verschiedenen Werten der charakteristischen Energien vorliegen, oder aber bei einer kontinuierlichen Verteilung Reliktzonen durchschritten werden. Diese Auffassung erfährt auch durch das Zustandekommen dieser Aufnahmen eine Stütze. Variiert man nämlich Drahttemperatur, Dampfdruck und Sperrzeiten für denselben Draht, so lassen sich nur kleine Bereiche finden, in denen diese Unregelmäßigkeiten auftreten, während bei allen anderen Einstellungen ein im Rahmen der Auswertegenaugkeit reiner Exponentialabfall vorliegt.

Der Gang der Auswertung wird weiter unten beschrieben.

II. Die Ermittlung von Aktivierungsenergien aus den Flash-Versuchen

a) Grundannahmen

Das Zustandekommen eines Maximums beim Flash-Versuch kann man leicht verstehen:

An der Oberfläche sei eine bestimmte Menge Atome in einem Bereich einheitlicher Bindungsenergie adsorbiert. Beginnt jetzt der Temperaturanstieg des Flash-Versuches, so wird die thermische Energie der Teilchen anwachsen, die Desorption setzt ein und steigt zunächst exponentiell mit der Temperatur an. (Dementsprechend auch der Ionenstrom.) Dabei wird aber der ins Auge gefaßte Bereich der Oberfläche rasch verarmen. Da aus dem Gasraum während der Versuchszeit praktisch nichts nachgeliefert wird, muß die Desorptionsgeschwindigkeit abnehmen. Das aber heißt eben, daß der von diesem Bereich der Oberfläche ausgehende Ionenstrom als Maß für die Desorptionsgeschwindigkeit durch ein Maximum geht.

Die Berechnung besteht also in der Lösung einer Extremalaufgabe und in der Bestimmung der erforderlichen Parameter.

Irgendwelche Annahmen über die Potentialverhältnisse an der Oberfläche brauchen nicht gemacht zu werden.

Es genügen vielmehr folgende, durch die Erfahrung nahegelegten Grundannahmen:

1. Die Adsorption der neutralen Atome aus der Gasphase geschieht ohne Aktivierung, die Atome haben eine endliche Verweilzeit im neutralen Zustand an der Oberfläche.

2. Zwischen der Adsorption eines neutralen Atoms und seiner Desorption als Ion von dieser Oberfläche liegt eine Aktivierungsschwelle. Da bei Beobachtung des Ionenstromes nicht unterschieden werden kann, ob die Schwelle vor der Ionenbildung oder nur vor der Desorption des bereits an der Oberfläche gebildeten Ions liegt, wird Bildung des Ions und seine Desorption als ein Vorgang mit einer einzigen Aktivierungsenergie behandelt.

Die erste Annahme scheint nach den Arbeiten von HUGHES¹⁹ sowie HUGHES und LEVINSTEIN²⁰ gerechtfertigt, die nachweisen, daß an der Oberfläche des Systems Wolfram-Rubidium zwei diskrete Zustände für Atome und Ionen existieren.

Das Fehlen einer Aktivierungsenergie für die Adsorption der neutralen Atome ist von TAYLOR²¹ (W - Cs) nachgewiesen und darüber hinaus für die Adsorption der ersten Schicht auf einem atomarreinen Metall als wohl allgemein häufige Erscheinung bekannt. Auch die zweite Annahme kann aus der Arbeit²⁰ begründet werden, obwohl natürlich diese Autoren nicht die ersten sind, die zu diesem Ergebnis kommen.

Die Behandlung der Desorption ohne Unterscheidung der beiden denkbaren Unterschritte erfolgt zunächst aus der Überlegung, daß bei zwei hintereinander liegenden Aktivierungsenergien, die jeweils höchste für den Prozeß ausschlaggebend ist. Damit werden sich die zahlenmäßigen Ergebnisse für die Aktivierungsenergie ohnehin nur auf einen der beiden denkbaren Einzelschritte beziehen, und man kann später versuchen, eine Zuordnung durchzuführen.

In der folgenden Rechnung wird der Vorgang als aktivierte Desorption innerhalb der Oberfläche aus einem Vorrat adsorbierter neutraler Atome behandelt. An diesen Schritt schließt sich die Desorption des Ions an. Dieses Verfahren kann keine Aussagen über desorbtierte Mengen machen. Es läßt sich nur bei Vorliegen von Maxima in der Desorptionsgeschwindigkeits-Temperatur-Kurve anwenden.

b) Rechnung

Bezeichnen n_i die Zahl der im i -ten Bereich adsorbierten neutralen Atome als Funktion der Zeit t , n_{i0} diese Zahl zur Zeit $t = 0$, k_i eine Geschwindigkeitskonstante, k_{i0} diese Geschwindigkeitskonstante für die Temperatur unendlich und schließlich E_i die Aktivierungsenergie für die Desorption in Form von Ionen, so wird für die Anzahl der adsorbierten Atome als Funktion der Zeit angesetzt²²:

$$n_i = n_{i0} e^{-t k_i} \quad \text{mit} \quad k_i = k_{i0} \exp\{-E_i/kT\}. \quad (1)$$

Dieser Ansatz ergibt sich aus den in der Vorbemerkung erläuterten Grundannahmen und aus der allgemeinen Theorie der Desorptionsvorgänge an inhomogenen Oberflächen⁸. Die Oberfläche ist in Bereiche i eingeteilt gedacht, innerhalb derer die betrachtete charakteristische Größe den gleichen Betrag haben möge.

weiter unten die Energien in Form charakteristischer Temperaturen, also gleich durch die BOLTZMANN-Konstante geteilt, angeschrieben.

¹⁹ F. L. HUGHES u. H. LEVINSTEIN, Phys. Rev. **113**, 1029 [1959].

²⁰ J. B. TAYLOR u. I. LANGMUIR, Phys. Rev. **44**, 423 [1933].

²² Um die Darstellung übersichtlicher zu machen, werden

Andererseits gilt für die Temperaturabhängigkeit des Ionenstromes eine Exponentialgleichung. An Stelle der kompletten LANGMUIR-SAHA-Gleichung benützen wir eine abgekürzte Schreibweise, bei der Reflexions- und Emissionskonstanten einschließlich der Normierungsfaktoren in einen gemeinsamen Ausdruck zusammengefaßt sind, da von ihnen im einzelnen für die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_i kein Gebrauch gemacht wird.

$$J_i = g v_i \cdot e^{-U/T}. \quad (2)$$

Hierin bedeutet J_i den vom i -ten Bereich fließenden Ionenstrom, v_i den Zustrom ionisierbarer Teilchen, g die Zusammenfassung der erwähnten Faktoren und U die Ionenaustrittsarbeit²³, die im wesentlichen als durch die Bildkraft verursacht vorzustellen ist¹⁹.

Den Strom v_i setzen wir der Desorptionsgeschwindigkeit der neutralen Atome in den Übergangszustand gleich:

$$v_i = -dn_i/dt. \quad (3)$$

Es sei hier daran erinnert, daß nur von der Oberfläche weggehende Ionenströme beobachtet werden und daß deshalb, wenn von Desorption neutraler Atome die Rede ist, nicht deren Übergang in die Gasphase, sondern in einen aktivierten Zwischenzustand (analog den "transition-states" der EYRING-POLANYISchen Theorie¹⁷) gemeint ist.

Setzt man nun (1) und (3) in (2) ein, so erhält man für den vom i -ten Bereich fließenden Ionenstrom:

$$J_i = -g e^{-U/T} \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial n_i}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right), \quad (4)$$

nachdem das totale Differential in (3) durch die entsprechenden partiellen Größen ausgedrückt ist.

Nach der eingangs dargestellten Überlegung ist nun das Maximum dieses Ausdrucks in bezug auf die Temperatur T aufzusuchen.

Die Bedingung für ein Maximum des Ionenstromes lautet:

$$dJ_i = 0; \quad \frac{\partial J_i}{\partial t} \frac{dt}{dT} + \frac{\partial J_i}{\partial T} = 0$$

und, da beim Flash-Versuch immer $\partial J_i / \partial t \neq 0$, ebenso $dt/dT = 1/(dT/dt) \neq 0$ folgt:

$$\frac{\partial J_i}{\partial t} \frac{dt}{dT} = -\frac{\partial J_i}{\partial T}. \quad (5)$$

Die partiellen Differentialquotienten in (5) lauten

²³ Im Schrifttum wird im allgemeinen diese Austrittsarbeit aus Elektronenaustrittsarbeit und Ionisierungspotential ermittelt. Wenn aber die Ausbeute erheblich vom Sollwert

unter Weglassung des gemeinsamen Faktors $-g$

$$\frac{\partial J_i}{\partial t} = e^{-U/T} \left\{ \frac{\partial^2 n_i}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 n_i}{\partial t \partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial n_i}{\partial T} \frac{\partial}{\partial t} \frac{dT}{dt} \right\}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial J_i}{\partial T} = e^{-U/T} \left\{ \frac{\partial^2 n_i}{\partial T \partial T} + \frac{\partial^2 n_i}{\partial T^2} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial n_i}{\partial T} \frac{\partial}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right\} \quad (7)$$

$$+ \frac{U}{T^2} e^{-U/T} \left\{ \frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial n_i}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right\}.$$

Um die Rechnung ausführen zu können, muß noch die Temperatur der Oberfläche, also des Meßdrahtes, als Funktion der Zeit bekannt sein. Man entnimmt den mit Zeitmarke versehenen Oszillogrammen, wie beispielweise Abb. 4, direkt:

$$dT/dt = a_0 - b T. \quad (8)$$

Die Konstanten a_0 und b werden einer graphischen Darstellung der Länge der Hellsteuerungs-Impulse gegen die von den Eichmarken des Oszillogramms bekannte Temperatur entnommen. Daraus folgt für $T = T(t)$:

$$(T - T_0) = \frac{a_0}{b} (1 - e^{-bt}) \quad (9)$$

$$\text{und } dT/dt = a_0 e^{-bt} \equiv A.$$

T_0 ist der Anfangswert, also die Temperatur des Drahtes während der „Kaltzeit“; ferner:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{dT}{dt} = -b A \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial T} \frac{dT}{dt} = 0. \quad (9a)$$

Führt man die Differentiationen in (6) und (7) aus, so folgt mit (9) und (9a) für die linke Seite von (5):

$$\frac{1}{A} \frac{\partial J_i}{\partial t} = \frac{e^{-U/T} e^{-E_i/T} e^{-tk_{i0}}}{T^2} n_{i0} k_{i0} E_i \quad (10)$$

$$\cdot \left\{ \frac{T^2 k_{i0}}{A E_i} e^{-E_i/T} - 1 + t k_{i0} e^{-E_i/T} + b t \right\}$$

und für die rechte Seite von (5):

$$-\frac{\partial J_i}{\partial T} = \frac{e^{-U/T} e^{-E_i/T} e^{-tk_{i0}}}{T^2} n_{i0} k_{i0} E_i \left\{ \frac{U}{E_i} + \frac{U A t}{T^2} \right\} \quad (11)$$

$$+ \frac{A t E_i}{T^2} - \frac{2 A t}{T} - t k_{i0} e^{-E_i/T} + 1 - \frac{t^2 k_{i0} A E_i}{T^2} e^{-E_i/T} \right\}.$$

Nach Streichung des gemeinsamen Faktors und geeigneter Zusammenfassung erhält man für die Stelle des Maximums, was durch den Index m angedeutet wird, eine transzendente Gleichung für E_i/T_m :

$$e^{-E_i/T_m} = \frac{2 - b t + \frac{U}{E_i} + \frac{U A_m t_m}{T_m^2} - \frac{2 A_m t_m}{T_m} + \frac{A_m t_m E_i}{T_m^2}}{t_m k_{i0} \left\{ 2 + \frac{T_m^2}{A_m t_m E_i} + \frac{t_m E_i A_m}{T_m^2} \right\}}. \quad (12)$$

der LANGMUIR-SAHA-Gleichung abweicht (sehr nahe eins in den meisten Fällen), wie hier der Fall, dann muß die Ionenaustrittsarbeit getrennt ermittelt werden.

Ersetzt man E_i/T_m durch x , so kann man für Gl. (12) die graphische Lösung wie folgt ansetzen:

$$-x = \ln \frac{Z}{N} - \ln k_{i0}. \quad (13)$$

Hier sind Nenner und Zähler der rechten Seite von (12) mit N und Z bezeichnet, $\ln k_{i0}$ ist herausgenommen. Man tabelliert nun die rechte Seite von (13) als Funktion von x . Dabei werden jeweils die zu einer gemessenen Temperatur T_m gehörigen Werte von t_m und A_m [nach Gl. (9) bzw. (9 a)] eingesetzt. Durch Auftragen der Kurve $y_1 = \ln[Z(x)]/[N(x)]$ und der Geraden $y_2 = \ln k_{i0} - x$ erhält man in der Abszisse des Schnittpunktes die Lösung x . Multiplikation von x mit T_m lieferte E_i . Abb. 10 zeigt die Auswertung nach Gl. (13) für die vier auf S. 292

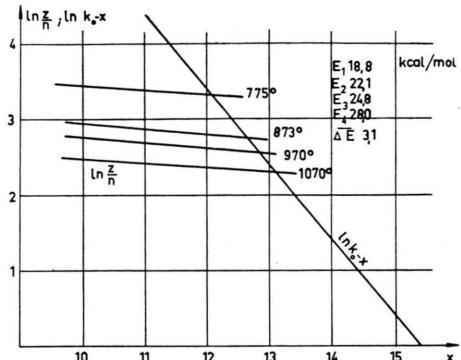


Abb. 10. Die numerische Lösung der Gl. (12) nach Gl. (13). Die den Schnittpunkten entsprechenden x -Werte ergeben durch Multiplikation mit der Erscheinungstemperatur des jeweiligen Maximums und der Gaskonstanten die eingetragenen Werte für die zu den Maxima gehörenden Aktivierungsenergien $E_1 \div E_4$.

aufgeführten Maxima. Nun ist noch die Herkunft der dabei verwendeten Werte für U und k_{i0} zu beschreiben.

c) Bestimmung von U

Beim Flash-Versuch wird der Ionenstrom in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Extrapoliert man auf den Anfang des Versuches, wo das Strom-Zeitintegral (entsprechend einer desorbierten Menge) noch vernachlässigt werden kann, wird man einen exponentiellen Anstieg des Stromes mit der Temperatur erwarten. Aus diesem Anstieg kann man formell eine Austrittsarbeit gewinnen (durch Auftragen von $\ln I$ gegen $1/T$). Diese Austrittsarbeit stellt eine brauchbare Näherung für den wirklichen Wert dar, und soll hier an Stelle des nicht ohne weiteres erhältlichen wahren Wertes benutzt wer-

den. Der Unterschied zur wahren Austrittsarbeit besteht einmal in der Vernachlässigung einer auch am Anfang des Versuches vorhandenen Aktivierungsenergie sowie in dem möglichen Einfluß des Bedeckungsgrades auf die Differenz zwischen Elektronenaustrittsarbeit des Metalles und der Ionisierungsenergie des Adsorbates. Der Einfluß des Bedeckungsgrades auf die Austrittsarbeit für Ionen wurde in einer Reihe von Flash-Versuchen mit verschiedenen Kaltzeiten, d. h. verschiedenen Anfangsbelegungen, untersucht. In Abb. 11 ist der Verlauf dieser Aus-

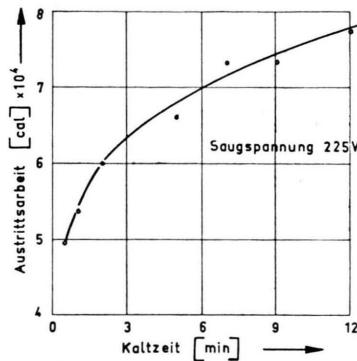


Abb. 11. Der Verlauf der Ionenaustrittsarbeit mit der Kaltzeit. Die Ionenaustrittsarbeiten sind aus dem ersten Anstieg des Flash-Versuches ermittelt. Kalium-Dampfdruck: $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg; Zelle nach Abb. 2 a.

trittsarbeit am Anfang des Flash-Versuches in Abhängigkeit von der Kaltzeit angegeben. Für die Rechnung wurde der Mittelwert einer Reihe von Versuchen benutzt, die mit drei Minuten Kaltzeit bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg Kalium-Dampfdruck gemacht wurden.

Schwieriger scheint auf den ersten Blick die Vernachlässigung der Aktivierungsenergie zu sein. Man sieht jedoch aus den Werten der Abb. 10, daß ihr Wert wesentlich kleiner sein muß als die erste dort angegebene Energie, weil ja der Strom bereits bei viel tieferen Temperaturen einsetzt. Darüber hinaus geht der Betrag von U in die Bestimmung von E_i/T_m in Gl. (13) nur logarithmisch ein, so daß ein Fehler in U die erhaltenen Absolutwerte zwar geringfügig falschen wird, nicht aber die Differenzen zwischen den Aktivierungsenergien der Abb. 10 beeinflußt.

Eine numerische Prüfung zeigt, daß sich der Absolutwert der experimentell bestimmten Aktivierungsenergien um weniger als 10% ändert, wenn die Austrittsarbeit um 30% geändert wird, so daß die hier erwähnten Fehlerquellen für U sicher keinen Einfluß haben, der über die übrigen, vor allem

durch die Unschärfe der Maxima bedingten Fehler hinausgeht²⁴.

d) Bestimmung von k_{i0}

Wie in der Vorbemerkung zu den Impulsversuchen bereits erwähnt, ist es möglich, Aufnahmen zu erhalten, die zwei und mehr verschiedene Zeitkonstanten des Abfalles des Ionenstromes erkennen lassen. Solche Aufnahmen werden nun ausgewertet, indem man zunächst $\lg I$ gegen die Zeit aufträgt. Dies ist z. B. für Aufnahmen mit zwei Zeitkonstanten in Abb. 12 geschehen. Aus der Neigung der beiden Geraden erhält man zwei Zeitkonstanten. Auftragen

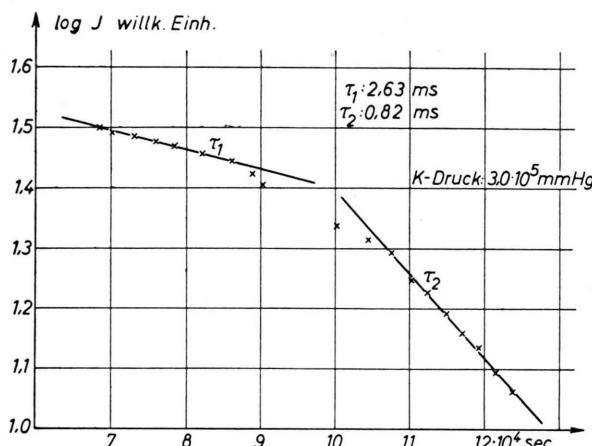


Abb. 12. Bestimmung der Zeitkonstanten beim Impulsversuch. Am Abszissenwert $10 \cdot 10^{-4}$ geschieht der Durchgang durch die Reliktzone. τ ist der Kehrwert von k . Kalium-Dampfdruck: $3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Zelle nach Abb. 2 a.

des \log dieser Zeitkonstanten gegen $1/T$ liefert nun bei Extrapolation auf $1/T = 0$ direkt den gesuchten Wert $\lg k_{i0}$.

Gleichzeitig kann man aus der Neigung der Extrapolationsgeraden eine Aktivierungsenergie erhalten, die wegen der Adsorption von Ionen (siehe Vorbemerkung zu den Impulsversuchen) wesentlich kleiner ist als die aus den Flash-Versuchen bestimmte. Für die Auswertung der Flash-Versuche wird nur $\ln k_{i0}$ benutzt. Zur Extrapolation, wie sie in Abb. 13 gezeigt wird, ist noch folgendes zu bemerken:

In der Abbildung ist das Zusammenlaufen der beiden Geraden erzwungen worden. Zunächst wur-

²⁴ Der Einfluß des SCHOTTKY-Effektes auf die Ionenaustrittsarbeit wurde in getrennten Versuchen beobachtet. Er ist sowohl bei statischen Messungen (Glühdraht auf konstanter Temperatur, fester Kalium-Dampfdruck) als auch beim Flash- und Impulsversuch nachweisbar, jedoch wird die Austrittsarbeit im hier verwendeten Bereich der Saug-

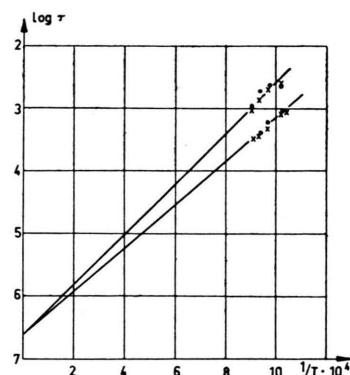


Abb. 13. Die Extrapolation der beiden Zeitkonstanten des Impulsversuches auf $1/T = 0$. Das Zusammenlaufen der Geraden ist nach dem im Text geschilderten Verfahren herbeigeführt, um einen brauchbaren Näherungswert für k_{i0} zu erhalten.

den beide Gerade einzeln nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, daraus ergaben sich zwei Schnittpunkte mit der Ordinate $1/T = 0$. So dann wurden die beiden Geraden so gelegt, daß beide den Mittelpunkt dieser Schnittpunkte als gemeinsamen Schnittpunkt haben. Dadurch ändert sich die Neigung der Geraden etwas. Nun wurden diese neuen Neigungen mit den aus der Methode der kleinsten Quadrate anfänglich bestimmten Neigungen nach einem statistischen Prüfverfahren verglichen und festgestellt, ob die Änderung mit der Streubreite der Meßpunkte verträglich ist. Hierbei ergab sich, daß die Abweichung der ursprünglichen Neigung zu der durch das Zusammenlaufenlassen entstandenen Neigung im Rahmen der Streuung der Meßpunkte statistisch nicht „signifikant“ ist²⁵.

III. Ergebnisse

Die bisher geschilderten Versuche haben folgende Ergebnisse gehabt:

- Bei den Flash-Versuchen werden eine Reihe von Maxima der Desorptionsgeschwindigkeit beobachtet.
- Diese Maxima erscheinen in zwei Gruppen, die durch einen größeren Temperaturunterschied getrennt sind:
- Den Maxima der ersten Gruppe (niedrigere

spannung so geringfügig (im Vergleich zu den anderen Fehlerquellen) geändert, daß bei den oben benutzten Werten für U eine Korrektur auf das Feld „Null“ nicht vorgenommen wurde.

²⁵ Einzelheiten siehe z. B. bei LINDNER, Statistische Methoden, Birkhäuser, Basel 1951.

Temperaturen) lassen sich Werte für eine Aktivierungsenergie zuordnen. Die Zahlenwerte sind:

1	2	3	4	
775	873	970	1070	°K
18,8	22,1	24,8	28,0	kcal/mol

Die aus dem ersten Anstieg der Ionenstrom-Temperatur-Kurve bestimmte Austrittsarbeit für Ionen beträgt: 66 kcal/mol bei 3 min Kaltzeit, $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg (K-Partialdruck).

4. Verschiedene Reinheit der Oberfläche des Platin wirkt sich auf den Verlauf der Flash-Kurven stark aus, und zwar im Sinne einer Verbreiterung und Verwischung der Maxima mit zunehmender Verunreinigung (vgl. die Aufnahmen der Abb. 4, 5, 6).

5. Die Absolutgenauigkeiten der Zahlenwerte lassen sich nur grob abschätzen. Aus der Unsicherheit der Temperaturnessung würde sich eine Unsicherheit von 15% ergeben. Der tatsächliche Fehler kann aber durch die Unschärfe der Maxima, deren teilweise Überlagerung und durch die Extrapolation beim Impulsversuch erheblich höher liegen. Die Relativgenauigkeit der Werte ist jedoch, wie schon aus der Reproduzierbarkeit folgt, wesentlich besser.

IV. Diskussion

Nach der alten Theorie von GURNEY²⁶ liegt der Grundzustand des adsorbierten Kaliumatoms 4,4 eV (Ionisierungsspannung) unter der Nulllinie, d. h. jedoch, ein eV über der FERMI-Grenze des Platin. Daß unter diesen Umständen keineswegs eine momentane und vollständige Ionisierung der Kaliumatome erfolgt, beweist die Existenz einer Hemmung für den Übergang von Elektronen aus dem Adsorbat ins Metall. Auf eine solche Hemmung haben schon DATZ und TAYLOR² hingewiesen. Da sich die Existenz einer solchen Hemmung nicht ohne weiteres verstehen läßt, haben diese Autoren die Existenz besetzter Elektronenoberflächenzustände als Erklärung ins Auge gefaßt. In der vorliegenden Untersuchung konnte gezeigt werden, daß es eine ganze Anzahl von solchen Hemmungen an einer polykristallinen Platinoberfläche gibt. Zur Überwindung dieser Hemmungen ist eine Reihe von am reinen Metall offensichtlich diskreter Aktivierungsenergien erforderlich. Die Werte für diese Aktivierungsenergien treten in

zwei Gruppen auf. Innerhalb der Gruppen sind die Unterschiede klein, während die Gruppen durch einen größeren Abstand getrennt sind. Es ist im Augenblick nicht möglich, zu unterscheiden, ob die Gruppenteilung ihren Grund in der polykristallinen Struktur der verwendeten Drähte hat oder nicht. Die Deutung der beobachteten Hemmungen als Auswirkung besetzter Oberflächenzustände des Platin wird durch die Veränderung der Maxima in Gegenwart von Wasserstoff, der ja als Akzeptor wirkt, besetzte Terme leeren, und somit Hemmungen beseitigen kann, unterstützt. Es scheint daher möglich, zu den drei von TRAPNELL²⁷ aufgeführten Indizien für eine Rolle von Oberflächenzuständen beim Vorgang der Chemisorption, nämlich:

1. der Verlauf der katalytischen Aktivität für die Wasserstoff-Atomrekombination bei den Metallen der ersten langen Periode,
2. die unvollständige Bedeckung der Übergangsmetalle mit Stickstoff,
3. die bemerkenswerte Inaktivität von Gold und Quecksilber gegen Sauerstoff

noch ein viertes Indiz, das Auftreten von Hemmungen im Elektronenübergang am System Platin – Kalium und die Art der Beeinflussung dieser Hemmung durch die zusätzliche Adsorption von Wasserstoff, hinzuzufügen.

Für den eigentlichen Mechanismus der Aktivierung bestehen mehrere Möglichkeiten. Die nächstliegende Vorstellung ist, daß ein adsorbiertes Atom von einer Stelle mit gehemmtem Elektronenübergang zu einer benachbarten Stelle wandert, an der das Elektron abgegeben werden kann. Solche Platzwechselvorgänge sind für Alkalimetalle auf Wolfram schon seit langem²⁸ bekannt (über makroskopische Entfernung). In letzter Zeit hat DRECHSLER²⁹ mit dem Feldelektronenmikroskop die Wanderung von Kalium auf Wolfram untersucht und für die Wanderung über mikroskopische Entfernung wesentlich kleinere Aktivierungsenergien als frühere Autoren, nämlich der Größenordnung 0,5 eV, gefunden. Ebenso lassen sich die in der früheren Arbeit⁴ beschriebenen Effekte durch einen Platzwechselvorgang erklären.

Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß neben diesem plausibelsten Mechanismus noch andere Mög-

²⁶ R. W. GURNEY, Phys. Rev. 47, 479 [1935].

²⁷ B. M. W. TRAPNELL, in: Chemisorption, Butterworth, London 1957.

²⁸ R. C. L. BOSWORTH, Proc. Roy. Soc., Lond. A 154, 112 [1936].

²⁹ M. DRECHSLER, persönliche Mitteilung nach einer unveröffentlichten Arbeit.

lichkeiten durchaus in Frage kommen. Zum Beispiel läßt der geringe Abstand der hier beobachteten Aktivierungsenergien (ca. 0,15 eV) die Möglichkeit offen, daß das Atom an seinem ursprünglichen Platz thermische Energie aufnimmt, bis sein Grundzustand so weit angehoben wird, daß das Elektron abgegeben werden kann. Leider liegen in der Literatur keine Messungen der Adsorptionsisothermen der Alkalimetalle an Platin vor, so daß eine Abschätzung der Beweglichkeit über die Adsorptionsentropie nicht möglich ist.

V. Anhang

Über die Ionenbildung von Ammoniak an Platin

Einer Beobachtung von IVANOV und BALANDIN⁹ folge sollen u. a. an Platin Ionen einer Reihe von Gasen gebildet werden, für die die Ionenbildung aus ihrem Ionenzpotential heraus völlig unverständlich erscheint. Um die Frage einer solchen Bildung von Ionen von Gasen mit hohem Ionisierungspotential an Platin näher

zu untersuchen, wäre an sich zunächst einmal die Identifizierung der so gebildeten Ionen erforderlich. Leider sind die auftretenden Ionenströme so klein, daß eine Identifizierung, etwa mit dem Massenspektrometer, nicht möglich erscheint. Andererseits taucht aus der Beschreibung der Versuche von BALANDIN der Verdacht auf, daß es sich um Ionenströme handeln kann, die durch Verunreinigungen des Platins oder durch aus dem hochgeheizten Glas stammende Alkalien verursacht werden. Die Bildung von Ionen solcher Gase an einer Metalloberfläche wäre aber gerade in dem Zusammenhang mit der Diskussion von Oberflächentermen außerordentlich wichtig. Es erschien daher angebracht, die aus den Versuchen mit Kalium gemachten Erfahrungen zunächst für Versuche mit Ammoniak zu benutzen.

Zu diesem Zwecke wurden alle Ultra-Hochvakuum-Teile der Apparatur Abb. 1 nach Abschluß der Kalium-Versuche entfernt und eine gleiche Glasapparatur mit ungebrauchten ALPERT-Ventilen und einer neuen Meßzelle nach Abb. 2 a erstellt, um die Verschleppung von Alkali aus der alten Apparatur zu vermeiden. Ein wesentlicher Unterschied zu den Flash-Versuchen mit Kalium bestand jedoch darin, daß Drucke bis zu 1 mm Hg angewendet werden mußten, um meßbare Effekte zu erzielen. Um aus dem Pt stammende Verunreinigungen zu entfernen, war der Platindraht bei Drucken um $5 \cdot 10^{-10}$ mm Hg und 1500 °C ausgeheizt worden, bis der Restionenstrom ohne Ammoniak weniger als $1 \cdot 10^{-13}$ A betrug. Danach wurde Ammoniak aus einem dampfdruckreinen Präparat zugegeben. Zur Registrierung der Ionenströme wurde ein Knick-Pico-Ampemeter mit angeschlossenem Kompensationsschreiber benutzt. Die Registrierkurven zeigen den Strom als Ordinate und die Zeit als Abszisse¹⁵.

Abb. 14 zeigt einen Ausschnitt aus einem längeren Registrierstreifen. Dieser Streifen zeigt das Auftreten eines Ionenstromes bei steigender Drahttemperatur. Einige Stufen lassen sich erkennen, die deutlich eine Ungleichförmigkeit der Ionendesorptionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur anzeigen. Führt man die Flash-Versuche hintereinander mit Kaltzeiten von wenigen Minuten aus, so nimmt die Amplitude des Ausschlages ab. Kaltzeiten von 10 Minuten an aufwärts ergeben wieder die gleiche Höhe, ein Hinweis darauf, daß die Ionenbildung hier von einem Zustand ausgeht, der nur langsam besetzt wird. Dieser Umstand zeigt jedoch, daß es sich bei dem Ionenstrom nicht um die Folge eingeschleppter Verunreinigungen und auch nicht um die Bildung von Ionen durch einen Prozeß im Gase handeln kann. Die Abhängigkeit der integrierten Stromstöße von der Draht-Endtemperatur wurde mit einer ballistischen Methode gemessen und lieferte folgende Werte:

T	778	812	831	890	903	°K
Ausschlag	2,0	5,5	10	50	68	$\cdot 10^{-12}$ Asec

Tab. 2. Ballistische Ausschläge beim Flash-Versuch. System Ammoniak—Platin, gemessen mit Knick-Pico-Ampermeter.

Ich danke Herrn Professor Dr. R. HAUL für die Gelegenheit zu dieser Arbeit, sowie für ausführliche und fruchtbare Diskussion.

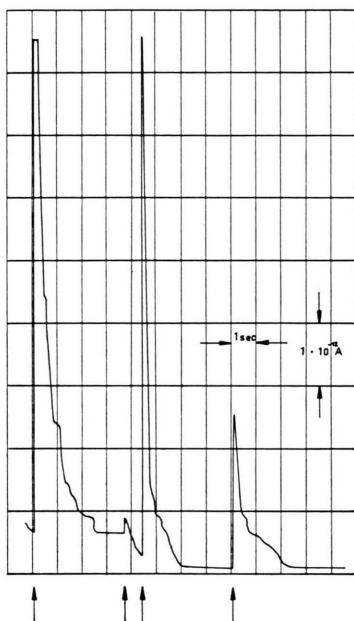


Abb. 14. Der zeitliche Verlauf der Ionendesorption eines in Ammoniak aufgeheizten Platin-Drahtes. Registriert mit Knick-Verstärker und Philips-Kompensationsschreiber. Ammoniakdruck: 1 mm Hg; Maximaltemperatur des Drahtes: 800 °K. Man erkennt deutlich einige Stufen in der Ionendesorption. Das Abklingen des Effektes bei rasch aufeinanderfolgenden Wiederholungen (Peak 1 und 3) zeigt, daß es sich nicht um eine sekundäre Bildung von Ionen im Gas selbst handeln kann. In Anbetracht des hohen Gasdruckes kann aus der Verringerung des Effektes geschlossen werden, daß es sich um Ionen aus einem Zustand handelt, der nur langsam besetzt wird. Das Ansteigen des Ionenstromes nach dem Ausschalten des Heizstromes (Peak 2 und 4) zeigt, daß die Temperatur der maximalen Ionenbildung bei diesem Versuch bereits überschritten war. Es handelt sich bei der Abbildung um einen Ausschnitt aus einem längeren Registrierstreifen.